

YBa₂Cu₃O_y 中对 Y 位与 Cu(I) 位取代 导致的空穴浓度变化*

赵 勇

浙江大学物理系, 杭州, 310027

何 业 冶

中国科学院低温技术实验中心, 北京, 100080

张 酣

北京大学物理系, 北京, 100871

诸葛向彬 许祝安 李陶宇 张其瑞

浙江大学物理系, 杭州, 310027

唐 晓 明

浙江大学分析测试中心, 杭州, 310027

赵 鹏 程

浙江大学化工系, 杭州, 310027

1990 年 10 月 12 日收到

本文研究 Co 对 Cu(I) 和 Ca 对 Y 作取代时, YBa₂Cu₃O_y 系统中的空穴浓度、晶体结构和超导临界温度随掺杂量的变化关系及其起源。结果表明, 上述取代对体系中的 Cu-O 平面上的空穴浓度 P_{ab} 都有重要影响, 但其作用和方式是不同的。前一种取代主要是通过对空穴的复合和增强对空穴的局域化而使 P_{ab} 下降; 后者则具有明显的退局域化作用, 从而使得 P_{ab} 上升。当两种取代同时进行时, 局域化作用不再是影响 P_{ab} 的因素, P_{ab} 的增加来源于体系的总的空穴浓度的增加。还就超导电性与 P_{ab} 的关系作讨论。

PACC: 7460M; 7410; 7220J

一、引 言

元素取代效应在高 T_c 超导电性机理的研究中已显示出重要的作用^[1]。关于 YBa₂Cu₃O_y 系统的元素取代效应研究已取得不少结果。就对 Y 位和 Cu(I) 位的取代而言, Y 位上的等价替代^[2,3]并不引起电子结构和超导电性的改变, 而非等价替代^[4-6]却导致剧烈的变化: 例如, Pr 对 Y 的取代, 一方面使得 Cu-O 平面上的空穴被复合, 另一方面

* 霍英东青年教师基金资助的课题。

还引起磁性拆对效应^[4]。Cu(I) 位上的取代也是以引起载流子浓度的变化为主要特征^[7]。然而,当我们细致地考察上述的研究结果时,不难发现,人们对引起这些变化的原因并不很清楚。这一方面是由于当进行某种元素取代时,氧含量也随之发生改变,使得对结果的分析趋于复杂;另一方面,是由于一种元素取代本身就具有多重性的影响;因此,更为细致的研究既要通过较为全面的分析,弄清取代的实质;另一方面,还应设计新的实验或建立“模型”系统,以突出研究的主题。考虑到 Co 和 Ca 分别对 Cu(I) 位和 Y 位取代时都会引起载流子浓度的变化,并且变化趋势相反^[8],我们设计并合成了 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ 化合物,以研究两种取代相互抑制时所产生的新效应,并与单独掺杂的结果进行对比。结果表明,所合成的新系统具有某些“模型”系统的特征。例如,当取代量变化时,氧含量几乎不变,从而突出 Y 位和 Cu(I) 位上元素取代的作用,并通过电磁性质、结构分析、氧含量分析等研究以及与单掺杂结果的对比,获得了 Y 位和 Cu(I) 位对 Cu-O 平面上空穴浓度进行调制的重要信息。

二、实验方法

样品制备采用固相反应法,将分析纯的原料 Y_2O_3 , Co_2O_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$ 和 CuO 分别按名义组分 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$, $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ 和 $Y_{1-x}Co_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 配比,经充分研磨后在空气中,920°C 预烧 24h,随炉冷却后再次研磨,于 930°C 空气中烧结 24h,并在 500°C 保温 10h 后随炉冷却至室温。结构分析采用日本 RGAKU-Max- γA^2 转靶 X 射线衍射仪,结构参数用计算机计算。用热重分析法测定样品的含氧量,精度优于千分之一。用标准的四引线法测量样品的电阻-温度关系。数字电压表的精度为 $10^{-9}V$ 。用互感法测量样品的交流磁化率。

三、结果分析与讨论

1. 晶体结构和氧含量

X 射线衍射谱图表明,在其分辨能力内,所有样品均为单相的 123 相正交结构,其中包括 Ca, Co 不等量同时取代的样品。这表明 Ca 和 Co 已分别取代 Y 位和 Cu 位。如果 Ca 不是取代 Y 位,Co 亦未取代 Cu 位,或者 Co, Ca 相互篡位取代,那么 X 射线谱图上应有杂相出现,因为此时的取代量所能形成的杂相已远高于 X 射线的分辨本领。Ca, Co 不等量的样品具有良好的单相性是 Ca 和 Co 分别取代 Y 位和 Cu 位的重要证据。结构参数随取代量的变化表明(见图 1),随着 Co 含量的增加,样品的正交扭曲程度急剧下降,并在 $x = 0.075$ 附近发生正交相到正方相的结构相变,这与单独用 Co 取代 Cu(I) 位的情形极为相似。Tarascon 等人^[9]用中子衍射方法证实:当用 3+ 价的离子 Co, Al, Ga 等取代 Cu 位时,往往取代的是 Cu(I) 位,并引起正交相到四方相的结构相变。由此推断我们的结果中,Co 取代的是 Cu(I) 位。从图 1 还可以看出,同时进行双位取代的系列的结构变化与 Co 单独取代 Cu(I) 位的结果几乎相同,而与 Ca 单独取代 Y 位的结果相差甚远。可见,尽管用 Ca 和 Co 分别同时取代 Y 位和 Cu(I) 位,但该体系的晶体结构变化

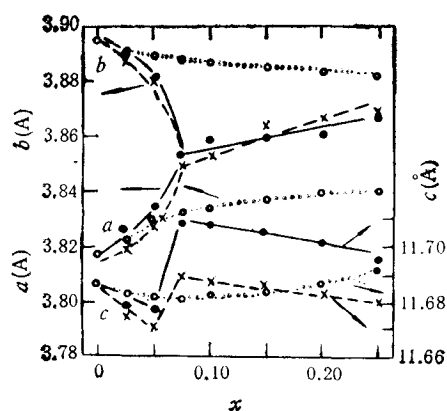


图1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ (---), $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (.....) 以及 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ (—) 三个系列的晶体结构参数随取代量 x 的变化关系

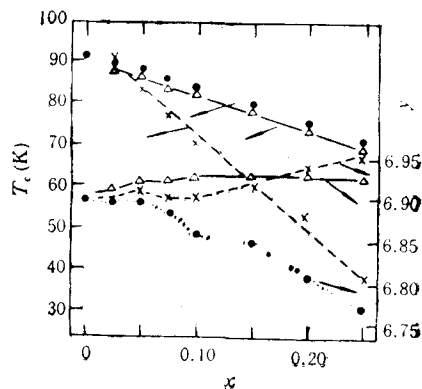


图2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ (---), $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (.....) 以及 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ (—) 三个系列的超导转变点温度 T_c 和氧含量 y 随取代量 x 的变化关系

仍然只由 Cu(I)—O 一维链的变化所决定。换言之, Co 取代 Cu(I) 位所引起的结构变化的规律并不因 Ca 同时取代 Y 位而受到影响。联系到后面单独用 Co 取代 Cu(I) 位与 Co 和 Ca 分别同时取代 Cu(I) 位和 Y 位的系列在电子性质和超导电性上的巨大差别,不难看出, 123 相化合物的结构相变显然不是由电子驱动的, 亦即说明, 该体系的正交相到四方相的结构相变与其电子结构的变化之间并无本质上的关联。

含氧量的分析结果如图 2 所示。对 Co, Ca 同时分别取代 Cu(I) 位和 Y 位的系列, 其氧含量基本上不随取代量变化, 而 Co 单独取代 Cu(I) 位和 Ca 单独取代 Y 位的系列, 含氧量则发生剧烈的变化: 前者增加, 后者减少。用 Co 取代 Cu(I) 位使含氧量上升的原因可能起源于 Co 在八面体配位时较稳定这一因素, 而用 2+ 价的 Ca 取代 3+ 价的 Y 时, 由于电荷平衡的要求, 一方面会使 Cu 的氧化态增高, 另一方面也会使氧含量下降。可见, 同时取代的系列中含氧量无明显变化的原因正是上述分别独立取代时氧含量相反变化的相互抑制所致, 这使我们得到一个阳离子电荷变化时氧含量基本不变的“模型”系统。

2. 超导临界温度随取代量的变化

由直流四引线法和由交流磁化率测量共同定出的超导转变点温度随取代量的变化规律如图 2 所示。三个系列中, 以 Co 单独取代 Cu(I) 位的系列 T_c 变化最为剧烈, Ca 单独取代 Y 位的系列与双位同时取代的系列具有相似的变化趋势, 但以 Ca 单独取代 Y 位的系列 T_c 略高一些。这一变化特征与晶胞参数随取代量变化的规律形成鲜明的对照, 即在 T_c - x 关系中, 双位同时取代的系列与 Ca 单独取代 Y 位的系列, 变化规律相似, 而晶胞参数与 x 的关系中, 双位同时取代的系列与 Co 单独取代 Cu(I) 位的结果几乎一致。这在一定程度上说明双位取代中, 晶体结构的变化取决于 Co 对 Cu(I) 位的取代, 而电子结构的变化主要是由 Ca 取代 Y 位所致的, 两者互不干涉, 没有内在的本质上的关联。此外, 还可以看到, 尽管 Ca 和 Co 单独作取代时都导致 T_c 的下降, 特别是 Co 单

独取代 Cu(I) 位的系列, T_c 下降的幅度是很大的, 但是当进行同时取代时, T_c 下降的幅度则明显小于 Co 单独取代 Cu(I) 位时的结果. 这表明同时取代的效果并不是两个单独取代的简单迭加, 相反, 更趋向于两者的相互抑制. 这种效应与 Neumeier 等人^[4]用 Pr 和 Ca 同时取代 Y 位所得的结果有类似之处, 但明显的差别是, 这里所作的取代是在不同原子位置上进行的, 即同时在 Y 位和 Cu(I) 位上进行的. 这更进一步地说明, 123 系统的超导电性不仅在同一位置上可以进行补偿, 而且可以在不同的原子位置上进行补偿. 为进一步探讨这种补偿的原因, 下面将讨论这三个系列的空穴浓度随取代量的变化规律.

3. 空穴浓度随取代量的变化规律

关于高 T_c 超导氧化物中空穴的起源, 目前还存在着相当大的争议, 主要涉及到 Cu^{3+} 的存在与否, 或者涉及到 Cu—O 杂化电子组态的具体形式^[8,10-12]. 本文暂不涉及到这方面的细节. 可以被普遍接受的观点是, 空穴的存在是 Cu 3d 轨道与 O 2p 轨道杂化的结果. 因此可以在 Cu 的平均价态上得到反应, 即折合为每个 Cu 位上的空穴数 (记为 P). 根据 Tokura 等人^[13]和 Mitzi 等人^[14]的假设, 123 相系统中的空穴可以划分为存在于 Cu—O 链上的局域化空穴和存在于 Cu—O 面上的可移动空穴 (记为 P_{th}). 被局域化的空穴浓度与划分系统是否为金属或绝缘体的临界空穴浓度 P_c 有直接的对应关系^[13]. 这是因为, 当系统的空穴浓度 P 介于 0 和 P_c 之间时 (即 $0 < P < P_c$), 系统处于绝缘态, 即此时的空穴全部是局域化的空穴. 根据 Tokura 等人的研究结果, P_c 与氧含量之间满足如下的对应关系:

$$P_c = (y - 6.5)/3, \quad (1)$$

而 P_{th} , P 和 P_c 之间满足^[8]

$$3P = 2P_{\text{th}} + 3P_c, \quad (2)$$

式中 P 可以从电荷平衡条件定出. 对本文所研究的三个系列, P 可以表示成如下形式:

$$P = \begin{cases} \frac{2y - 13 - x}{3 - x} & (\text{对 } \text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y \text{ 系列}); \\ \frac{2y - 13 + x}{3} & (\text{对 } \text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y \text{ 系列}); \\ \frac{2y - 13}{3 - x} & (\text{对 } \text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y \text{ 系列}). \end{cases} \quad (3)$$

由(3)式可见, 一般情况下, P , P_{th} 由氧含量、取代量共同制约. 当确定氧含量后, 便可估算出给定取代量下的 P , P_c 和 P_{th} 值. 图 3 所示为上述 3 个系列样品的 P , P_{th} 和 P_c 值随掺杂量 x 的变化关系. 对于 Co 单独取代 Cu(I) 位的系列, 整个系统的平均空穴浓度 P 随掺杂量的增加呈下降的趋势, 这可能来源于 Co 以 3+ 价的状态占据 Cu(I) 位, 其作用相当于施主, 使得部分空穴被复合. 在总的空穴浓度下降的同时, 被局域化的空穴却不断增多 (P_c 值随 x 增大), 这两者变化导致系统中可移动的空穴浓度 P_{th} (往往对应于载流子) 随取代量的增大而急剧下降. 这使我们看到, 用 Co 取代 Cu(I) 位使得载流子浓度急剧下降的机理是: 一方面使得部分空穴被复合 (反映在 P 下降); 另一方面是把载流子转化成局域化空穴. 根据中子衍射的研究结果^[15], 在 Cu(I) 逐渐被 Co 取代的过程

中,位于 Cu(I) 和 Cu(II) 之间的 O_4 原子逐渐被局域到 Cu(I)—O 链附近,可见,123 系统中载流子与局域化空穴之间的相互转化与 Cu—O 平面和 Cu—O 链间耦合强度的增减相对应。

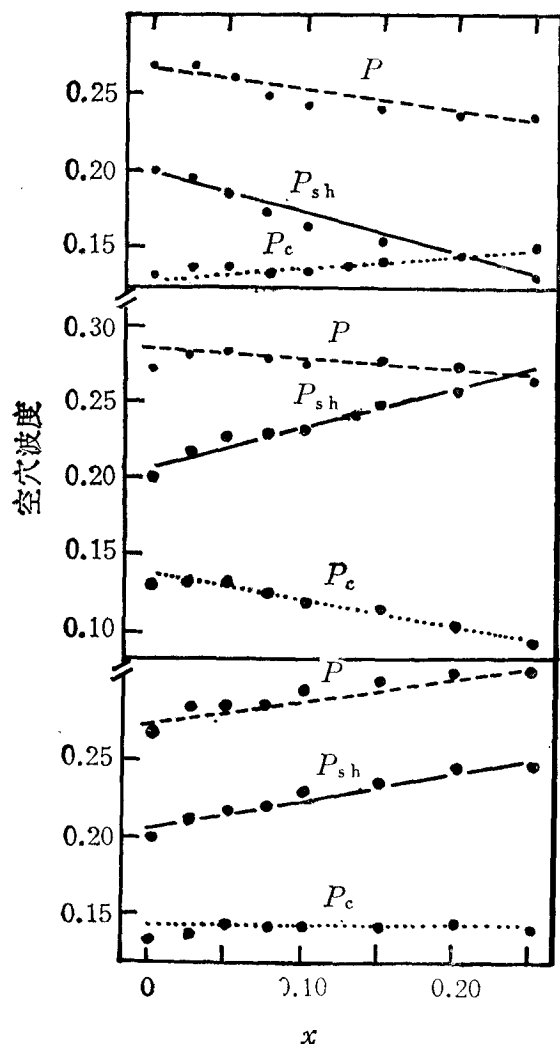


图3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ (上图), $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (中图)和 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ (下图)三个系列的空穴浓度(包括 P , P_{sh} 和 P_c)随取代量 x 的变化关系

非是直接给系统提供更多的空穴,而是将那些被局域在 Cu—O 链上的空穴释放出来,即所谓的退局域化效应。

对于 Ca 和 Co 分别同时取代 Y 位和 Cu(I) 位的系列,其总的空穴浓度呈上升趋势,而被局域化的空穴浓度几乎不变,从而使得 Cu—O 面上可移动的空穴浓度也随之增加。在这个系列中,局域化作用显然不再是影响载流子浓度的因素,由取代所引入的空穴几乎全部填充到了 Cu—O 面上,成为可移动的空穴。

Ca 单独取代 Y 位的系列中,总的空穴浓度也是随取代量的增加而下降的。但其机理有所不同。2+ 价的 Ca 取代 3+ 价的 Y 相当于给系统增加空穴,即 Cu 以受主的身份进入系统。然而,电中性要求使得氧含量也相应下降,最终使得空穴浓度呈下降趋势。与 Co 取代 Cu(I) 位的情形不同的另一特征是,随着取代 Y 位的 Ca 原子增多,被局域化的空穴逐步地减少。这两种相反趋势的变化中,局域化空穴减少的速率更大,从而使得系统的载流子呈上升的趋势。可见, Ca 取代 Y 位使得系统载流子浓度增加的原因并

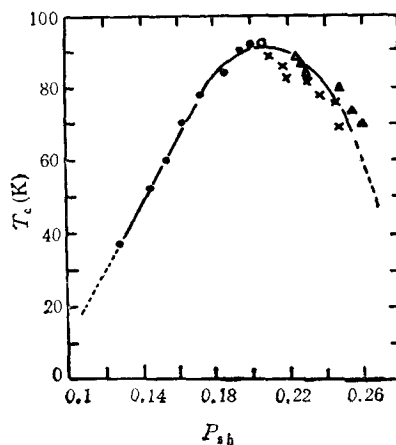


图4 T_c 与 Cu—O 面上空穴浓度 P_{sh} 的依赖关系 (○为纯 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$; ●为加 Co 样品; △为加 Ca 样品; ×为同时加 Co 和 Ca 样品)

上述三个系列中,尽管 P_{sh} 都随取代量变化,但机理是各不相同的。归纳起来,Co 取代 Cu(I) 位的系列中, P_{sh} 的下降起源于对空穴的复合和局域化效应的增强;Ca 取代 Y 位的系列中, P_{sh} 的增加归功于退局域化效应;而仅在双位同时取代的系列中 P_{sh} 的增加是直接由空穴浓度增加所致的。由此可见,123 相化合物的空穴浓度受取代元素的价态、被取代原子在晶格中的位置以及所引起的氧含量的变化等多种因素所制约,通过复合、局域化效应、退局域化效应等多种方式对载流子浓度进行调制,表现出较为复杂的变化特征。

4. T_c 与空穴浓度的对应关系

尽管上述 3 个系列的空穴浓度随取代量的变化呈现出复杂的行为,但其超导临界温度却都随取代量的增加而下降。支配这些现象的因素主要来自系统的电子结构的变化,特别是载流子浓度的变化。最近的研究结果表明^[15,17],高 T_c 超导氧化物的超导临界温度 T_c 与其载流子浓度有着十分密切的关系。无论是直接用 Hall 效应测量的结果^[8]还是用其它方法^[15,17]所得的结论基本一致,即 T_c 与载流子浓度 n 之间存在着非单调的变化关系。根据 Tokura 等人^[13]对 123 系统中空穴划分的假设, P_{sh} 应当对应于载流子浓度。图 4 给出 T_c 与 P_{sh} 的对应关系,其结果再次表明,在某个 P_{sh} 值下, T_c 存在着最大值。从图 4 的结果基本上可以看出,未掺杂的 123 相处于极值附近,用 Co 取代的系列处于峰值的左边,而另外两个系列处于峰值的右侧。这一方面说明,尽管导致载流子浓度变化的机制各不相同,但该系统的超导电性仅与载流子浓度变化的结果有关,而与变化的过程关系不密切。目前,关于高 T_c 超导氧化物中载流子的起源、载流子浓度对温度的反常依赖等特性已引起人们十分浓厚的兴趣,因为这是涉及到对高 T_c 超导电性机制理解的关键所在^[18]。本文所揭示的关于 123 相化合物中载流子变化的信息尽管还是初步的,但其涉及的引起载流子变化的多种方式无疑对深入认识 123 相化合物的电子性质、超导电性有重要意义。有关这方面的深入研究正在进行之中。

[1] 赵勇、张酣、谭明秋、张其瑞,物理学进展,待发表。

[2] 赵勇、张酣、张其瑞,中国科学基金,1989 年增刊,46 页。

[3] 张其瑞、钱逸泰、陈祖耀、管惟炎、赵勇、张酣、潘国强、夏健生、何振辉、张民健、喻道奇、孙式方、张涛,低温物理学报,9(1987),264。

[4] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. P. Maple and I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2516.

[5] H. A. Manthiram, S. J. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **73**(1988), 278.

[6] A. P. Gonalves, I. C. Santos, E. B. Lopes, R. T. Henriques and M. Almeida, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7476.

[7] J. Clayhold, S. Hagen, Z. Z. Wang and N. P. Ong, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 777.

[8] M. W. Shafer, T. Penney, B. L. Olson, R. L. Greene and R. H. Koch, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 2914.

[9] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene and G. W. Hull, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7458.

[10] D. Steiner *et al.*, *Z. Physik*, **B69**(1988), 449.

[11] M. H. Frommer *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2444.

[12] A. Balzarotti, M. De Crescenzi, N. Motta, F. Patella and A. Sgarlata, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6461.

[13] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7156.

[14] D. B. Mirzi, P. T. Feffer, J. M. Newsam, D. J. Webb, P. Klavins, A. J. Jacobson, A. Kapitulnik, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6667.

[15] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5932.

- [16] Y. J. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 2317.
[17] A. Manthiram and J. B. Goodenough, *Physica*, **C162-164** (1989), 69.
[18] G. Deutsher, in *Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors*, edited by R. Kossovsky, S. Methfessel and D. Wohlleben, Academic, San Diego, (1989), p. 19.

VARIATION OF HOLE CONCENTRATION INDUCED BY ELEMENT SUBSTITUTION AT Y AND Cu(I) SITES IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ SYSTEM

ZHAO YONG

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

HE YE-YE

Cryogenic Laboratory, Academia Sinica, Beijing, 100080

ZHANG HAN

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

ZHUGE XIANG-BIN XU ZHU-AN LI TAO-YU ZHANG QI-RUI

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

TANG XIAO-MING

Centre for Analysis and Measurement, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

ZHAO PENG-CHENG

Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

(Received 12 October 1990)

ABSTRACT

The origin and the regularity of the variation of hole concentration as well as the crystal structure and superconducting critical temperature versus the doping contents of Co for Cu (I) and Ca for Y in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ are studied in this paper. The results reveal that the pattern in which the hole concentration in Cu-O sheets, P_{sh} , is influenced greatly by the substitution depends upon the different substituting elements as well as the different atomic sites, e.g. the decrease of P_{sh} in system substituted by Co for Cu (I) is from filling and localizing of holes, but the increase of P_{sh} in system of Ca replacing for Y is due to the delocalization effect of the holes. When Y and Cu (I) are substituted simultaneously with Ca and Co respectively, the generation instead of the localization effect of the holes is important for the change of P_{sh} . In addition, the relationship between P_{sh} and T_c is discussed.

PACC: 7460M;7410;7220J